TITRES

ET

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

MARCEL DELÉPINE

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS
PHARMACIEN DES HÔPITAUX DE PARIS

ADDENDA POUR 1926 ET 1927

PARIS
IMPRIMERIE DE LA COUR D'APPEL
L. MARETHEUX, Directeur
1, RUE CASSETTE, 1
1928

APERÇU GÉNERAL

SUR LES TRAVAUX DE 1926-1927

Durant ces deux années, j'ai poursuivi mes travaux sensiblement dans le même domaine que les années précédentes, c'est-à-dire qu'ils ont porté sur les complexes pyridinés de l'iridium que j'ai réussi à ammonier et sur les composés chlorés du rhodium, le but final étant une vue d'ensemble sur les propriétés comparées du rhodium et de l'iridium; puis, sur la fixation des acides sur les pinènes; enfin, sur l'apiol d'aneth. Comme toujours, quelques recherches imprévues sont venues s'y joindre, telles que l'étude d'un prétendu isomère du méthylène-amino acétonitrile, celle de l'oxydation permanganique de la pyridine et de ses homologues et, en dernier lieu, une analyse de l'eau de Mirabel.

En 1927, j'ai eu la grande satisfaction de voir l'ensemble de ma production scientifique hautement honorée par l'attribution du prix scientifique de la fondation Lasserre, dont dispose le ministère de l'*Instruction publique.*

SUITE DE LA LISTE CHRONOLOGIQUE

DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES

(1926-1927)

---

154. Sur une application éventuelle de la polarimétrie à l'analyse des substances optiquement actives. *C. R. du Congrès des Sociétés savantes de 1925*, à Paris, p. 155.

155. Action de l'acide picrique sur le d-pinène α et le l-pinène β (nopinène). [avec M. A. Adida]. — *Bull.* [4], **39**, 707*, 782-788; *1926.*

156. Sur la constitution du soi-disant sel de potassium du picrate de bornyle (avec Mlle M. Grandperrin). — *Bull.*, [4], **39**, 707*, 788-790; *1926.*

157. Action de l'acide salicylique sur le d-pinène α (avec M. J. Reisman). — *Journal officiel* du 9 avril 1926, p. 4327; *C. R. du Congrès des Sociétés savantes* de 1926, à Paris, p. 137-140.

158. Recherches sur l'apiol d'aneth et son isomère propénylique (avec M. A. Longuet). — *Bull.* [4], **39**, 1019-1024; *1926.*

159. Sur un isomère présumé du méthylène-amino-acétonitrile. Méthylène-bis-imino-diacétonitrile. — *C. R.*, **183**, 60-62; *1926.* — *Bull.* [4], **39**, 1097*, 1439-1443; *1926.*

160. Sur les chlorhydrates liquides de pinène (avec M. Ch. Cachat). — *Bull.*, [4], **39**, 1679*, 1745-1755; *1926.*

161. Sur la transformation du pinène β en pinène α. — *Bull.*, [4], **39**, 1679*; *1926.*

162. Composition chimique de l'eau de Mirabel. — Ann. de l'Off. national des *Combustibles liquides*, 2e année, 325-327; *1927.* — *Bull. de l'Acad. de Médecine*, [3], **97**, 830-832; *1927.*

163. Oxydation permanganique de la pyridine et du noyau pyridique. — *C. R.*, **184**, 206-208; *1927.* — *Bull.*, [4], **41**, 288*, 390-393; *1927.*

164. Chlorures et chlorossls de rhodium. — *Bull. de la Soc. Chim. de Belgique*, **36**, 110-118; *1927*. — *Bull.*, [4], **43**, 34*; *1928*.
Travail publié à l'occasion du Jubilé de M. Crismer.

165. Sur quelquss ssls irido-dipyridino-smmoniés. — *Zeit. für physikalische Chemie*, Cohen-Festsand, 222-232; *1927*.
Travail publié à l'occasion du Jubilé de M. Ernest Cohen.

DIVERS

Le Centenaire ds Cannizzaro. — *Bulletin de la Société de Chimie industrielle.* Bulletin trimestriel de janvisr-février-mars 1926, p. 14.

Les collaboratsurs et les élèves de Marcslin Berthelot. — Notics sur les savants qui fréquentèrent le lsboratoire de Berthelot à divsrs titrss : préparateurs, collaborateurs, élèvss ds l'Ecole des Hautes Étudss. Publiée à l'occasion du Centsnaire, en octobre 1927.

Sociétés savantes et fisc. *Bull. Sc. Ph.*, **33**, p. 1 (psrtie professionnelle); *1926*.

Réforme de la nomenclsturs de chimie minérale. — *Bull.* [4], t. **43**, *1928*. — Rapport présenté à la Société chimique de France, concernant lss décisions applicables à la nomsnclaturs française. De nombreux autres rapports fursnt discutés dsns les Congrès de l'Union internationale de Chimie purs et appliquée.

RÉSUMÉ DES TRAVAUX

SUR LES SELS COMPLEXES

RECHERCHES SUR L'IRIDIUM

Sur quelques sels irido-dipyridino-ammoniés [165].

Ces recherches sont à la fois la suite de celles que j'ai déjà publiées sur les combinaisons pyridinées de l'iridium (voir les notes 103, 104, 119, 133, 139, 140, 141, 142, 143 de la notice de 1925) et le préambule d'autres en cours, qui auront pour objectif la comparaison des propriétés du rhodium et de l'iridium.

On y expose l'action de l'ammoniaque sur l'un des tétrachlorures iridiques pyridinés, le trans $Ir(C^5H^5N)^2_{1,6}Cl^4$, dérivé des irido-dipyridino-tétrachlorures rouges $Ir(C^5H^5N)^2Cl^4M$ par oxydation. Dans des expériences (non publiées, mais ayant fait partie de la thèse d'un élève), relatives à l'action de l'ammoniaque sur les irido-dipyridino-tétrachlorures, on a constaté qu'il fallait chauffer longtemps à 100° pour introduire l'ammoniaque dans la molécule. Avec le chlorure iridique dipyridiné trans, l'ammoniaque conduit presque instantanément, dès la température ordinaire, à deux combinaisons doublement complexes ayant respectivement pour formules :

$$[Ir(C^5H^5N)^2Cl^4][IrCl^2(NH^3)^2(C^5H^5N)^2]$$
$$[Ir(C^5H^5N)^2Cl^4]^2[IrCl(NH^3)^3(C^5H^5N)^2],$$

résultant d'une transformation partielle du corps primitif en acide $Ir(C^5H^5N)^2Cl^4H$, par suite d'une action semblable à celle que l'ammoniaque exerce sur le chlore, tandis que l'autre partie subit une substitution ammoniacale en même temps qu'une réduction, en devenant $Cl[IrCl^2(NH^3)^2(C^5H^5N)^2$ et $Cl^2[IrCl(NH^3)^3(C^5H^5N)^2]$. Les deux ions com-

plexes (acide et base), s'unissant, se séparent sous forme des deux combinaisons peu solubles signalées plus haut.

De chacune d'elles, par des artifices appropriés on passe aux chlorures

$$Cl[IrCl^2(NH^3)^2(C^5H^5N)^2] \quad \text{et} \quad Cl^2[IrCl(NH^3)^3(C^5H^5N)^2]$$

Ces sels sont décrits en même temps que de nombreux dérivés.

On a pu passer ensuite, par chauffage prolongé à chaud avec de l'ammoniaque, au chlorure.

$$Cl^3[Ir(NH^3)^4(C^5H^5N)^2].$$

Ce dernier perd aisément les éléments de l'acide chlorhydrique pour donner :

$$Cl^2[Ir(NH^2)(NH^3)^3(C^5H^5N)^2].$$

Dans tous ces chlorures, la pyridine est liée avec une extrême solidité. Ainsi, le dérivé dichloro-diammonio-dipyridiné, traité par l'eau régale, laisse brûler son ammoniaque en reproduisant le chlorure iridique dipyridiné $IrCl^4(C^5H^5N)^2$. Des expériences en cours de publication montreront que la pyridine est liée bien moins fortement au rhodium.

Chlorures et chlorosels de rhodium [164].

C'est ici un chapitre qui est exactement pour le rhodium ce que furent mes expériences antérieures pour l'iridium (voir les notes 82, 90, 105, 117, 118, 121, 124 de la notice de 1925).

J'ai repris, dans un travail d'ensemble, les recherches exécutées sur le chlorure de rhodium, les chlorosels de sodium, de potassium et d'ammonium et ai réfuté nombre d'inexactitudes. A ce réajustement des données antérieures, j'ai ajouté des expériences tout à fait nouvelles sur les rhodo-hexachlorures de Li, Rb, Cs et les aquopentachlorures de Rb et Cs. A noter enfin que, de même que les irido-aquo-pentachlorures $Ir(H^2O)Cl^5M^2$ conduisent à un sel d'argent $Ir(HO)Cl^5Ag^3$, de même les rhodo-aquopentachlorures dimétalliques $Rh(H^2O)Cl^5M^2$ conduisent également au sel triargentique $Rh(HO)Cl^5Ag^3$.

Au cours des recherches, une multitude de détails ont révélé de façon impressionnante la similitude, aussi parfaite qu'on peut l'imaginer, des combinaisons chlorées de l'iridium et du rhodium : aspect et formes cristallines, solubilités, comportement sous l'action de la chaleur ou de l'hydrogène à chaud, etc.

RECHERCHES SUR LES ALDÉHYDES AMINONITRILES

Sur un isomère présumé du méthylène-amino-acétonitrile. Méthylène-bis-imino-diacétonitrile [159].

Quand on prépare le méthyléne-amino-acétonitrile, par action de l'aldéhyde formique sur le cyanure d'ammonium, on observe, à côté de l'amino acétonitrile même qui est fusible à 129°, une autre substance fusible à 86°.

Celle-ci fut prise d'abord pour un isomére par Klages qui la découvrit en 1903, puis par Johnson et Rinehart. Ces derniers lui consacrérent deux mémoires en 1924, dans le *Journal of the American chemical Society*, pour aboutir à la conclusion principale qu'il s'agissait de deux isomères, triméres de la formule simple du méthyléne-amino-acétonitrile, soit $(CH^2 = N.CH^2.CN)^3$. En réalité, les deux substances respectivement fusibles à 129° et à 86° ne sont pas des isomères. J'ai démontré de façon la plus catégorique que, si la premiére était bien un trimére du méthylène-amino-acétonitrile, soit $C^9H^{12}N^6$ (I), la seconde était en réalité le méthyléne-bis-imino-diacétonitrile, soit $C^9H^{10}N^6$ (II).

```
          CH² — N.CH².CN
CN.CH².N<        >CH²
          CH² — N.CH².CN
```
I. Fusible à 129°.

```
CN.CH²>            <CH².CN
       N.CH².N
CN.CH²>            <CH² CN
```
II. Fusible à 86°.

Ainsi disparaissait un cas d'isomérie qu'il eût été fort difficile d'expliquer. Presque en méme temps que je faisais ma publication en juillet 1926, Johnson reconnut son erreur, et aboutit aux mêmes conclusions que moi.

Oxydation permanganique de la pyridine et du noyau pyridique [163].

La résistance de la pyridine à l'oxydation est une de ces notions que l'on enseigne couramment et dont on a même tiré argument en faveur de sa structure cyclique. D'autre part, comme les dérivés de substitution carbonée de la pyridine donnent aisément des acides pyridine-carboniques sous l'influence du permanganate de potassium (alcalin ou neutre), on a encore là nouvelle matiére à rapprochement avec les composés benzéniques.

Au cours d'oxydations par le permanganate de potassium en présence de sulfate de pyridine comme tampon, j'ai été surpris de constater que la résistance de la pyridine à l'oxydation était fort relative. Vers 70°, elle et ses dérivés, s'oxydent très vivement dans un mélange de permanganate et d'acide sulfurique (équivalent au potassium) avec dégagement de gaz carbonique et formation d'ammoniaque, dont une partie passe à l'état de nitrate.

La picoline α, la propyl-4-diméthyl-2.3-pyridine fournissent de même du gaz carbonique et de l'ammoniaque, mais alors leurs chaînes latérales engendrent respectivement de l'acide acétique et de l'acide butyrique. La quinoléine et l'isoquinoléine s'oxydent également avec facilité.

Ces observations montrent combien étaient fragiles quelques théories basées sur des observations antérieures. Par exemple, on avait dit que certains composés azotés s'attaquaient en milieu alcalin parce que l'azote trivalent, non saturé, est vulnérable, tandis qu'en milieu acide il n'était pas attaquable parce que, devenu quintivalent, il est protégé. Comme en milieu neutre, la pyridine n'est pas touchée, mes expériences aboutissent à des conséquences inverses. On pourrait dire : l'azote salifié de la pyridine est attaquable parce que, sollicité par l'acide, il tient moins au carbone; il laisse celui-ci, et, partant, la molécule entière vulnérable; tandis que non salifié, il reste fortement attaché au carbone et le protège contre l'oxydation. Ceci souligne l'impossibilité de généralisations tirées d'un trop petit nombre de faits.

Sur une application éventuelle de la polarimétrie à l'analyse des substances optiquement actives [154].

Exposé purement théorique dans lequel on montre que si l'on est en mesure de récolter intégralement les produits de transformation d'une substance active mêlée à d'autres, voire son antipode, et que si l'on possède cette même substance active à un degré de pureté connu, différent de celui de l'échantillon, il est possible, par des déterminations polarimétriques appropriées, de déduire la proportion de la première substance active et de son degré de mélange avec son antipode.

PRINCIPES NATURELS

SUR L'ESSENCE DE CRISTE-MARINE

Recherches sur l'apiol d'aneth et son isomère propénylique [158].

Ces recherches, faites en commun avec M. Longuet, ont eu pour but de mieux connaître l'apiol que l'on trouve dans l'essence de criste-marine, apiol identique à celui que Ciamician et Silber avaient découvert dans une essence d'aneth des Indes Orientales et qui, pour cette raison, s'appelle apiol d'aneth (isomère de l'apiol de persil).

La plupart des expériences ont surtout porté sur l'isomère propénylique provenant de l'isomérisation de l'apiol d'aneth, soit le diméthoxy.2.3 méthylène-dioxy-4.5-propényl-1-benzène :

$$(CH^3O)^2_{2.3}(CH^2O^2)_{4.5}C^6H.CH : CH.CH^3_{(1)}.$$

Nous avons préparé le bibromure d'isoapiol et les corps qui en peuvent dériver : éthoxybromure, hydroxybromure, éther-oxyde, cétone, diacétine. Du bibromure de bromoisoapiol, nous avons dérivé l'isoapiol monobromé et son picrate, puis l'éthoxybromure, le méthoxybromure, le propyloxybromure, l'hydroxybromure et son éther benzoïque, l'éther oxyde, l'éther monoacétique et l'éther diacétique du glycol correspondant au bromure, etc.; enfin, un composé spécial que nous rattachons aux coumarones.

SUR LES TERPÈNES

Sur la transformation du pinène β (nopinène) en pinène α [161].

Réclamation de priorité au sujet de cette transformation que j'avais formellement signalée lors de mon étude de l'action de l'acide benzoïque et de l'acide trichloracétique sur le nopinène. Le pinène qui se retrouve après les réactions n'est plus le nopinène initial, mais du pinène α [151]. Il est évident que lorsque cette transformation est effectuée, il devient indifférent qu'on soit parti du pinène α ou du pinène β.

Action de l'acide picrique sur le d-pinène α et le l-pinène β (nopinène) [155]. — Action de l'acide salicylique sur le d-pinène α [157]. — Sur la constitution du soi-disant sel de potassium du picrate de bornyle [156].

Les réactions da l'acide benzoïque et de l'acide trichloracétiqua sur les pinénes α et β, ayant démontré sûrement [150, 151] la production simultanée des éthers fenchyliques et bornyliques, il était intéressant da s'adresser à un acide spécial, non carboxylé, comme l'acide picrique. Quelques résultats antérieurs, dus à Lextreit, à Tilden et Forster, laissaient nombre de points dans l'ombre, les seconds n'ayant obtenu que les combinaisons inactives sur la lumiére polarisée, le pramier des combinaisons actives se rattachant d'ailleurs les unes et les autres au bornéol uniquement.

Avec Arioa, j'ai repris les expériences dans les conditions les plus ménagées; on arrive, aprés des manipulations appropriées, à des éthers picriques de bornyle et de fenchyle cristallisés, très distincts les uns des autres. Le pinéne α dextrogyre donne un éther bornylique fusibla à 134°, ayant $(\alpha)_D = +78°8$ et un éther fenchylique fusible à 110°, ayant $(\alpha)_D = -11°9$. Comme toujours, l'éther bornylique contient bornéol et isobornéol. Les carbures récupérés, non combinés à l'acide, ranferment du limonéne (mélé de dipenténe), du pinène et du camphène. Le pinène β lévogyre a fourni les antipodes des corps précédents, avec transformation de pinéne β en pinéne α dans les carbures récupérés (toutefois un peu de pinéne β était resté inattaqué, vu la douceur des réactions).

Lextreit, Tilden et Forster avaient signalé la singuliére propriété de leurs picrates de bornyla de former de soi-disant sels de potassium $C^{10}H^{16}.C^6H^2(NO^2)^3OK$, ce qui ne se conçoit pas, car si l'acide picrique est salifié, on ne voit pas comment il peut s'unir au terpène. En réalité, comme cela fut démontré avec Mlle Grandperrin, la formule ci-dessus est inexacte; la préparation s'effectue au moyen d'alcoolate qui reste entiérement uni à l'éther picrique; la combinaison posséde une formula quinoïde comparable à celles que Jackson a attribuée à d autres combinaisons d'éthers picriques plus simples. Avec l'éthylate de potassium, on a :

$$\left.\begin{array}{l} C^{10}H^{16}.C^6H^2(NO^2)^3OH + C^2H^5OK, \\ \text{ou } C^{10}H^{17}.O.C^6H^2(NO^2)^3 + C^2H^5OK \end{array}\right\} \text{ soit } \begin{array}{c} C^{10}H^{17}O \quad OC^2H^5 \\ \diagdown \;\; \diagup \\ C \\ \diagup \;\; \diagdown \\ NO^2-C \qquad C=N{\small\begin{array}{l}\diagup OK\\ \diagdown O\end{array}} \\ \| \qquad\quad | \\ CH \qquad CH \\ \diagdown \;\; \diagup\!\!\diagup \\ C-NO^2 \end{array}$$

On peut préparer de même des combinaisons rubidiques, cœsiques

de l'éther picrique. Nous avons aussi obtenu le dérivé potassique du picrate de fenchyle.

Avec M. Reisman, ce sont les acides oxalique, salicylique et benzoylbenzoïque que nous avons opposés au d-pinène α. Là encore, ces acides, choisis parce qu'ils figurent dans des brevets concernant la préparation d'éthers bornyliques, conduisent à ces éthers mélangés d'éthers fenchyliques. Les carbures récupérés, plus ou moins modifiés, contiennent toujours à côté de pinène non attaqué, du camphène, du limonène (avec du dipentène), et les produits d'inversion du limonène (terpinène et terpinolène).

D'autres recherches poursuivies avec d'autres acides encore sont en cours de publication. Elles confirmeront toutes les précédentes : on ne peut préparer d'éther de bornyle sans éther de fenchyle; cette propriété fâcheuse est un sérieux obstacle à l'obtention industrielle du bornéol pur et, partant, du camphre pur.

Sur les chlorhydrates liquides de pinène [160].

La formation, connue depuis cent vingt-cinq ans, d'une combinaison solide d'acide chlorhydrique avec l'essence de térébenthine (camphre artificiel, chlorhydrate de térébenthène, chlorhydrate de pinène, chlorure de bornyle), est accompagnée de celle d'un liquide souvent désigné sous le nom de chlorhydrate liquide de pinène. Ce liquide, nous l'avons étudié méthodiquement, M. Cachat et moi; nous avons démontré sa complexité, même si l'on opère à froid. Nous y avons trouvé, outre le chlorure de fenchyle (qui se forme ici également), du limonène très actif, du chlorhydrate de limonène actif, du chlorhydrate de terpinolène.

A 100°, les résultats sont assez semblables, les pouvoirs rotatoires du solide et du liquide étant seulement un peu plus faibles qu'à froid.

Enfin, en solution alcoolique à 80°, on obtient à côté de bichlorhydrate de dipentène solide, une fraction liquide importante passant à 80°-82° sous 15 mm., riche en chlorure de fenchyle, et d'autres s'étageant jusqu'à 115° qu'on peut considérer comme des mélanges de chlorure de bornyle, de chlorhydrates de dipentène et de terpinolène.

Bref, les réactions de l'acide chlorhydrique sur le pinène α sont essentiellement comparables à celles des acides organiques.

HYDROLOGIE

Composition chimique de l'eau de Mirabel [162].

Ce travail fut entrepris sur la demande de l'Office national des combustibles liquides. Il s'agissait d'une eau rencontrée à 1.130 m. de profondeur à Mirabel prés de Riom, en Limagne, lors d'un sondage effectué en vue de trouver du pétrole.

Cette eau est alcaline, bicarbonatée forte, avec une odeur bitumineuse évidente; elle contient aussi beaucoup de bicarbonate ferreux et de silice. Ce qui fait l'intérêt de sa composition chimique, c'est la grande ressemblance qu'elle offre avec celle des eaux de Vichy, comme le fait ressortir le tableau suivant.

	EAU DE MIRABEL	EAUX DE VICHY
	gr.	gr.
Cl	0,38	0,35
SO^4	0,22	0,29
Ca	0,14	0,11-0,15
Mg	0,012	0,010-0,015
K	0,255	0,10
Na	2,03	1,90
Li, Fe, Si	Présents.	Présents.

Mêmes doses de Cl, SO^4, Ca; même pauvreté en magnésium; dans les deux cas, peu de potassium par rapport au sodium.

On ne peut s'empêcher de penser à une communauté d'origine, et cette origine est sûrement profonde.

31096 — L. Maretheux, imp., 1, rue Cassette, Paris — 1928.